

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **04-083515**(43)Date of publication of application : **17.03.1992**

(51)Int.Cl.

**B01D 53/36****B01D 53/34****B01J 23/42****B01J 23/44****B01J 23/64****B01J 23/89****B01J 35/02**(21)Application number : **02-197940**(71)Applicant : **HITACHI LTD**(22)Date of filing : **27.07.1990**(72)Inventor : **KAWAGOE HIROSHI  
YAMASHITA HISAO  
KATO AKIRA****(54) METHOD FOR DECOMPOSING FLUOROCARBON TYPE COOLING MEDIUM**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To simply and efficiently decompose gas containing a fluorocarbon type cooling medium by bringing the gas containing the fluorocarbon type cooling medium, air, ozone and steam into contact with a photocatalyst having titania as a carrier and containing a noble metal as an active component.

**CONSTITUTION:** Gas containing a fluorocarbon type cooling medium and at least one of air, ozone and steam is brought into contact with a photocatalyst having titania as a carrier and containing a noble metal as an active component in an amount of 0.1-10% by wt. of the titania carrier. By this simple method, the gas containing the fluorocarbon type cooling medium can efficiently be treated to be made harmless.

DERWENT-ACC-NO: 1992-138787  
DERWENT-WEEK: 199217  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Decomposition of Freon refrigerants - by contacting with air and

photocatalyst comprising noble metal supported on titania

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA], RICOH KKLT[D[RICO]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0197940 (July 27, 1990) , 1989JP-0197940  
(August 1, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	
PAGES	MAIN-IPC		
JP 04083515 A	March 17, 1992	N/A	005
N/A			
US 5110113 A	May 5, 1992	N/A	013
N/A			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP04083515A	N/A	1990JP-0197940
July 27, 1990		
US 5110113A	N/A	1990US-0561609
August 1, 1990		

INT-CL (IPC): B01D053/36; B01J023/42 ; B01J035/02 ;  
B65H009/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP04083515A

BASIC-ABSTRACT: Decomposition contacting a gas contg. a freon refrigerant and

at least one of air, ozone, and steam with a photocatalyst consisting of 0.1-10 wt.% noble metal on a titania support.

Also claimed is an alternative decomposition method using a photocatalyst consisting of a titania support with 0.1-10 wt.% noble metal and at least one oxide of Co, Ni, Fe, Mn, Cu, Ag, V, Cr, and Mo.

Pref. contains, in the decomposition process, includes a process in which the prod. formed by the decomposition a freon refrigerant is treated

by passing  
through a liq. contg a reducing agent and/or an alkali.

ADVANTAGE - Gases contg. freon refrigerants can be made harmless  
by a very  
simple method. The depletion of the ozone layer by freon can be  
prevented.

ABSTRACTED-PUB-NO: US 5110113A

EQUIVALENT-ABSTRACTS: The one sided sheet is positioned on the  
intermediate  
tray by a pair of side fences and a back fence. The side fences  
and the back  
fence each is driven by an exclusive pulse motor to move and stop  
at a position  
matching the size of the sheet.

Particular amounts of displacement are assigned to each fence on  
a sheet size  
basis. Each is adjustable on the operation board of the copier.

USE - A device for controlling positioning of a sheet carrying an  
image on one  
side or one sided sheet, in a predetermined position on an  
intermediate tray of  
a copier which is operable in a two sided copy mode.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS:

DECOMPOSE FREON REFRIGERATE CONTACT AIR PHOTOCATALYST COMPRISE  
NOBLE METAL  
SUPPORT TITANIA

DERWENT-CLASS: J07 P75 P84 Q36 S06 T04

CPI-CODES: J04-E01; J07-A08; J09-C;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1508S; 1549S ; 1924S ; 1925S ;  
1926S ; 1927S  
; 1932S ; 1933S ; 1936S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-064641

⑫ 公開特許公報(A)

平4-83515

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月17日

B 01 D 53/36  
53/34  
53/36

G 8616-4D  
C 6953-4D  
C 8616-4D※

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フロン系冷媒の分解方法

⑯ 特 願 平2-197940

⑰ 出 願 平2(1990)7月27日

⑱ 発 明 者 川 越 博 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内

⑲ 発 明 者 山 下 寿 生 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内

⑳ 発 明 者 加 藤 明 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉒ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

フロン系冷媒の分解方法

2. 特許請求の範囲

1. フロン系冷媒及び空気、オゾン、水蒸気を少なくとも一種以上を含むガスをチタニアを担体とし、活性成分として貴金属をチタニア担体に対し0.1～10重量%を含有する光触媒と接触させることを特徴とするフロン系冷媒の分解方法。

2. フロン系冷媒及び空気、オゾン、水蒸気を少なくとも一種以上を含むガスをチタニアを担体とし活性成分として、貴金属をチタニア担体に対し、0.1～10重量%を含みそれにコバルト、ニッケル、鉄、マンガン、銅、銀、バナジウム、クロム、モリブデンの中から選ばれた少なくとも一種の酸化物を含有させることを特徴とするフロン系冷媒の分解方法。

3. 請求項1において、前記チタニアを担体とし、貴金属をチタニア担体に対し

0.1～10重量%を含有する光触媒から成る分解工程に接触させ、フロン系冷媒の分解生成物を還元剤を有する液及び／又はアルカリを含有する液中を通過させて処理する工程を備えたフロン系冷媒の分解方法。

4. 請求項2において、前記光触媒がチタニアを担体として活性成分として、貴金属をチタニアに対し、0.1～10重量%含み、それにコバルト、ニッケル、鉄、マンガン、銅、銀、バナジウム、クロム、モリブデンの中から選ばれた少なくとも一種の酸化物を含有する光触媒から成る分解工程に接触させ、フロン系冷媒の分解生成物を還元剤を含有する液及び／又はアルカリを含有する液中を通過させて処理する処理工程を備えたフロン系冷媒の分解方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はフロン系冷媒を含有するガスを無害化処理する方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、大気のおゾン層のフロンによる破壊が地球環境の保護の点から、重大な問題となっており、フロンを排出する場合には、そのまま排出せず何らかの無害化処理が必要とされている。従来はフロンを含むガスを活性炭等で吸着し回収する方法が知られており、最近では高圧下でフロンを燃焼する方法、触媒存在下で分解、燃焼を行う方法等も発表されている。(特開平1-143630号公報)。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来技術において、吸着剤を利用したフロン系冷媒の回収方法は、回収したフロン系冷媒の無害化処理方法については考慮がなされていない。一方、高圧下で燃焼する方法、高周波プラズマで分解する方法などは装置が大がかりであつたり、処理コストが高い等の問題があつた。これに対し触媒による分解法はこれらの方法に比べて簡便な方法であるが、熱触媒と光触媒の二段階の方法によりフロンを分解しており、装置が大がかりであつたり、多量の熱エネルギーが無駄になる恐れがあ

ミング、触媒燃焼等の反応が単独、あるいは併発して進行することにより、一酸化炭素、二酸化炭素、塩素、塩素水素、フッ化水素等に変換される。この生成物は還元剤を含有する液及び／又はアルカリを含有する液で処理する。たとえば塩素については、還元剤の一例として、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、第一鉄塩等の溶液中で処理し、その後、ソーダ灰または希塩酸を加えて、中和して無害化する。一方、フッ化水素についてはソーダ灰や消石灰の溶液で吸収し中和して無害化する。本発明のもう一つの特徴はフロン系冷媒を分解する触媒として、チタニア担体とし、活性成分とした貴金属を一種以上含有する触媒を用いたところにある。チタニア単独でもフロンの分解活性を示すが、本発明ではさらに上記の貴金属成分を担持することにより大幅に性能が向上することを見出した。また、本発明の特徴はチタニア担体に貴金属を一種以上含有させた触媒にコバルト、ニッケル、鉄、マンガン、銅、銀、バナジウム、クロム、

つた。

また、この触媒分解方法では、ゼオライトやアルミナ等の従例が報告されているが、これらは触媒の性能としては必ずしも充分とは云えなかつた。

本発明の目的は、これら従来技術の問題点を解決し、簡便で効率の良いフロン系冷媒含有ガスの分解方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明ではガス中のフロン及び空気、酸素、水蒸気の少なくとも一種以上を含む混合ガスの存在下で光触媒と接触させながら、紫外線及び又は可視光を照射させてフロン系冷媒を分解する工程、フロン系冷媒の分解生成物を還元剤を含有する液および／又はアルカリを含有する液で処理する工程を備えたことを特徴としている。本発明の方法では、まず、ガス中のフロン系冷媒及び空気、酸素、水蒸気の少なくとも一種以上を含む混合ガスを、紫外線及び又は可視光が照射されている光触媒層に接触させる。この時、フロン系冷媒は接触分解、水蒸気リホー

化物を含有する光触媒を用いたところにある。活性成分の貴金属はチタニア担体に対し0.1～1.0重量%の範囲が好ましい。さらに、コバルト、ニッケル、鉄、マンガン、銅、銀、バナジウム、クロム、モリブデンは、チタニア担体に対し1～1.0重量%の範囲が好ましい。また、光触媒上でフロン系冷媒を分解する温度は室温でよく、特に加熱する必要はない。光触媒の形状はペレット状、ハニカム状板状、網状等特に限定されない。

本発明に用いるチタニアの原料は酸化チタン、含水酸化チタン、四塩化チタン、硫酸チタン、有機チタン化合物を用いることができる。貴金属は硝酸塩、塩化物等の化合物の熱分解等によつて製造して使用することができる。一方、コバルト、鉄、マンガン、銅、銀、バナジウム、クロム、モリブデンは硝酸塩、塩化物、硫酸塩、アンモニウム塩などの化合物の熱分解、あるいは水溶液の中和などによつて酸化物、あるいは、含水化合物を製造して使用することもできる。本発明による触媒の調製には、通常使用される含浸法、混練法、

沈殿法、蒸発昇固法等いずれの場合も使用することができ、特に限定されない。

本発明の光触媒を用いて分解反応を行う紫外波長は200～300nmの範囲が好ましい、また、可視波長は400～800nmの範囲が好ましい。フロン系冷媒の分解工程に対する処理ガスの供給速度は触媒の単位体積当り100～100,000h<sup>-1</sup>の範囲であることが好ましい。

#### 〔作用〕

チタニア担体と活性成分の貴金属及びコバルト、ニッケル、鉄、マンガン、銅、銀、パラジウム、クロム、モリブデンの一種から成る光触媒に、バンドギャップ以上のエネルギーで励起すると伝導帯に電子が価電子帯に正孔が生じる。正孔と光触媒の格子酸素及び吸着酸素が反応し、原子状酸素となつて光触媒粒子内に拡散し、活性化されてフロンより電子を引きぬいて分解される。

#### 〔実施例〕

以下、実施例を上げて本発明の内容をより具体的に説明する。

率が得られた。

#### ＜実施例4＞

フロン含有ガスとしてフロン113を1%を含む空気に水蒸気を1%を加え、白金を1重量%、酸化ニッケルを10重量%をチタニア担体に担持した触媒を充てんした反応器に通した。出口ガス中のフロン濃度は108ppmであり、98.9%のフロン分解率が得られた。

#### ＜実施例5＞

フロン含有ガスとしてフロン113を1%を含む空気に水蒸気を1%を加え、白金を1重量%、酸化マンガンを10重量%をチタニア担体に担持した触媒を充てんした反応器に通した。出口ガス中のフロン濃度は115ppmであり、98.9%のフロン分解率が得られた。

#### ＜実施例6＞

フロン含有ガスとしてフロン113を1%を含む空気に水蒸気を1%を加え、パラジウムを1%、酸化コバルトを10重量%をチタニア担体に担持した触媒を充てんした反応器に通した。出口ガス

#### ＜実施例1＞

本実施例では1%のフロンを含む空気を光触媒上で分解した例を示す。

フロン含有ガスはフロン113を1%含む空気に水蒸気を1%を加え、白金を1重量%をチタニア担体に担持した触媒を充てんした反応器に通した。出口ガス中のフロン濃度は120ppmであり、98.8%の分解率が得られた。

#### ＜実施例2＞

フロン含有ガスはフロン113を1%含む空気に水蒸気を1%を加え、パラジウムを1重量%をチタニア担体に担持した触媒を充てんした反応器に通した出口ガス中のフロン濃度は150ppmであり、98.5%の分解率が得られた。

#### ＜実施例3＞

フロン含有ガスとしてフロン113を1%を含む空気に水蒸気1%を加え、白金を1重量%、酸化コバルトを10重量%をチタニア担体に担持した触媒を充てんした反応器に通した。出口ガス中のフロン濃度は100ppmであり、99%の分解

中のフロン濃度は123ppmであり、98.8%のフロン分解率が得られた。

#### ＜実施例7＞

フロン含有ガスとしてフロン113を1%を含む空気に水蒸気を1%を加え、パラジウムを1重量%、酸化ニッケルを10重量%をチタニア担体に担持した触媒を充てんした反応器に通した。出口ガス中のフロン濃度は128ppmであり、98.7%のフロン分解率が得られた。

#### ＜比較例1＞

本比較例ではチタニア担体に、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物をそれぞれ10重量%担持した触媒を調製し、実施例1と同様の試験をし、その結果、フロン分解率は50%であることがわかつた。

#### ＜比較例2＞

本実施例では本発明の方法に従つて、フロン含有ガスを処理した例を示す。

フロン含有ガスとして、フロン113を1%含む空気を、白金を1重量%

に担持した触媒10gを、紫外線が照射されている反応器にSV200h<sup>-1</sup>で通した。出口ガス中のフロン濃度は10ppmであり、98%の分解率が得られた。フロンの分解生成物は炭酸ガス、フッ化水素、塩化水素等があつたので20%消石灰水溶液の吸収塔に通し、吸収中和した。吸収塔出口のフッ化水素、塩化水素は1ppm以下であり、高吸収率が得られた。

#### <実施例9>

フロン含有ガスとして、フロン113を500ppm含む空気を、白金を1重量%、コバルト酸化物を10重量%をチタニア担体に担持した触媒10gを、紫外線が照射されている反応器にSV2000h<sup>-1</sup>で通した。出口ガス中のフロン濃度は7.8ppmであり、98.4%の分解率が得られた。フロンの分解生成物は炭酸ガス、フッ化水素、塩化水素等があつたので、20%消石灰水溶液の吸収塔に通して中和した。吸収塔出口のフッ化水素、塩化水素は1ppm以下であり、高吸収率が得られた。

#### (発明の効果)

本発明の方法によれば、きわめて簡単な方法でありながら、フロン系冷媒含有ガスを処理し無害化できる。さらに本発明の光触媒はフロン用として優れたものであり、フロン排出による大気のおゾン層の破壊を防ぐのに役立つ。

#### 4. 図面の簡単な説明

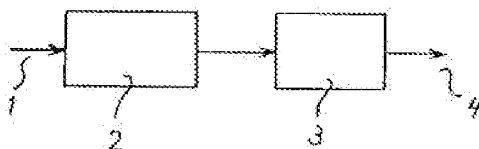
第1図は本発明のフロン含有ガスの処理システムのブロック図である。

1…フロン含有ガス、2…光触媒反応器、3…吸収塔、4…脱フロンガス。

代理人 弁理士 小川勝男



第1図



第1頁の続き

⑥Int. Cl.<sup>5</sup>

B 01 J 23/42  
 23/44  
 23/64  
 23/89  
 35/02

識別記号

庁内整理番号

	A	8017-4G
	A	8017-4G
1 0 4	A	8017-4G
	A	8017-4G
	J	2104-4G